

УДК 543.422.8

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ АНАЛИЗА ЗАКИСИ НИКЕЛЯ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ НА ОАО «МЕЧЕЛ»

Н.В.Ефремова, В.А.Маслов, Т.Б.Денисова, И.О.Соболева, И.М.Прекина
Центральная аналитическая лаборатория ОАО «МЕЧЕЛ»
454047, Челябинск-47, 2-я Павелецкая, 14
SergeyMinakov@mechel.ru

Поступила в редакцию 20 февраля 2004 г.

Разработана методика экспресс-анализа компонентов закисы никеля на рентгеновском спектрометре СРМ-25. Предварительно выбраны условия подготовки проб, проведена оценка погрешности подготовки проб к рентгенофлуоресцентному анализу.

Ефремова Наталия Викторовна - ведущий инженер методической группы центральной аналитической лаборатории ОАО «МЕЧЕЛ» Челябинского металлургического комбината (ЧМК).

Область научных интересов: рентгенофлуоресцентный анализ порошковых материалов аглодоменного, огнеупорного и сталеплавленного производств, оптический эмиссионный анализ металлов и сплавов.

Автор 6 печатных работ.

Маслов Владимир Александрович - ведущий инженер методической группы центральной аналитической лаборатории ОАО «МЕЧЕЛ» ЧМК.

Область научных интересов: атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой и классические методы «мокрой» химии.

Автор 5 печатных работ.

Денисова Татьяна Борисовна - инженер методической группы центральной аналитической лаборатории ОАО «МЕЧЕЛ» ЧМК.

Область научных интересов: рентгенофлуоресцентный анализ порошковых материалов аглодоменного, огнеупорного и сталеплавленного производств, оптический эмиссионный анализ металлов и сплавов.

Автор 4 печатных работ.

Соболева Ирина Олеговна - инженер методической группы центральной аналитической лаборатории ОАО «МЕЧЕЛ» ЧМК.

Область научных интересов: рентгенофлуоресцентный анализ порошковых материалов аглодоменного, огнеупорного и сталеплавленного производств, оптический эмиссионный анализ металлов и сплавов.

Автор 8 печатных работ.

Прекина Ирина Михайловна – заместитель начальника центральной аналитической лаборатории ОАО «МЕЧЕЛ» ЧМК по физико-химическим методам анализа.

Область научных интересов: контроль технологических процессов в черной металлургии.

Автор 16 печатных работ.

В центральной аналитической лаборатории Челябинского металлургического комбината разработана методика рентгенофлуоресцентного определения меди, кобальта, железа и никеля в закисы никеля, являющихся сырьевым материалом для выплавки легированных сталей. Химический состав поступающих в лабораторию проб закисы никеля варьирует в следующих

пределах, % мас.: Cu – (0,2 - 0,7); Fe – (2,0 – 5,5); Co – (1,5 – 3,0), Ni – (65,0 – 78,0), C – до 2,0, S – до 1,0.

Разработка методики РФА проводили по следующим этапам:

- выбор и оценка способа пробоподготовки проб материала к анализу;
- создание аналитической программы;
- определение интенсивностей определяемых

элементов градуировочных образцов на рентгеновском спектрометре и расчет коэффициентов для их градуировочных функций для каждого из определяемых элементов;

- производственные испытания методики;
- набор статистических данных для аттестации и аттестация МВИ.

Пробы закиси никеля поступают на анализ в виде мелких частиц разного гранулометрического состава. На первом этапе разработки пробоподготовки провели эксперимент по выбору оптимального времени измельчения проб. Для этого выбрали две пробы закиси никеля. Чтобы исключить неоднородность, каждую пробу предварительно в течение 1 мин разбивали порциями в виброизмельчителе типа 75ТДРМ и тщательно перемешивали. От перемешанного материала отбирали по семь порций объемом 9 см³ и последовательно измельчали в виброизмельчителе в течение 1, 2, 3, 4, 5, 6 и 7 мин соответственно. Из недоизмельченного и доизмельченного материала спрессовали по две таблетки-излучателя, от которых регистрировали интенсивности аналитических линий в относительных единицах (относительно интенсивностей реперного образца). Затем определяли относительное изменение интенсивности $\Delta I/I_7$ по отношению к интенсивности пробы, претерпевшей 7-минутное измельчение I_7 :

$$\Delta I / I_7 = [(I_1 - I_7) / I_7] \cdot 100 \%$$

Зависимости изменения интенсивности флуоресценции определяемых элементов от времени измельчения материала пробы показали, что максимальное изменение интенсивности приходится на первые три минуты операции. Дальнейшее увеличение времени доизмельчения пробы практически не изменяет интенсивности флуоресценции. Поэтому за оптимальное время доиз-

мельчения выбрали три минуты.

С целью улучшения качества поверхности таблеток-излучателей и увеличения их прочности, в качестве связующего использовали раствор поливинилового спирта (концентрация 60 г/дм³). Образцы прессовали на подложке из борной кислоты при нагрузке 350 кН на прессе типа П-50.

Для выбранных условий пробоподготовки оценили погрешность, вносимую на последовательных этапах. Для этого провели планирование эксперимента по многоступенчатой схеме дисперсионного анализа. Отобрали от двух проб закиси никеля, разбитых в течение одной минуты, по 6 порций объемом 9 см³. Каждую порцию доизмельчили в виброизмельчителе в течение 3 мин. От каждой доизмельченной порции взяли по две дозы объемом 4 см³, и каждую дозу независимо перемешали в ступке с раствором поливинилового спирта в качестве связующего вещества. Затем из каждой дозы материала спрессовали по две таблетки-излучателя. Последовательно выполнили две серии измерений с регистрацией интенсивностей аналитических линий в относительных единицах (относительно интенсивностей реперного образца).

При таком планировании эксперимента суммарная погрешность S_{Σ} разлагается на следующие компоненты:

$$S_{\Sigma}^2 = S_{\text{изм.}}^2 + S_{\text{связ.}}^2 + S_{\text{пресс.}}^2 + S_{\text{воспр.}}^2,$$

где $S_{\text{воспр.}}$ - относительное стандартное отклонение, характеризующее воспроизводимость измерений интенсивности; $S_{\text{изм.}}$, $S_{\text{связ.}}$ и $S_{\text{пресс.}}$ - погрешности, характеризующие измельчение, ввод связующего и прессование.

Результаты дисперсионного анализа проб закиси никеля и значения, характеризующие допускаемую погрешность анализа $S_{\text{доп.}}$, приведены в таблице.

Оценка погрешности пробоподготовки проб закиси никеля для рентгенофлуоресцентного анализа, % мас.
(в скобках указано содержание элементов в пробах, % мас.)

Компонент погрешности	Проба №1				Проба №2			
	Cu	Fe	Co	Ni	Cu	Fe	Co	Ni
$S_{\text{воспр.}}$	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1
$S_{\text{пресс.}}$	0,3	0,4	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2
$S_{\text{связ.}}$	н/з	н/з	н/з	н/з	0,6	н/з	н/з	н/з
$S_{\text{изм.}}$	н/з	н/з	н/з	н/з	н/з	н/з	0,5	0,2
S_{Σ}	0,9	0,4	0,2	0,3	0,7	0,3	0,5	0,2
$S_{\text{доп.}}$	4,3	2,0	3,4	0,3	6,3	2,0	3,4	0,3
Концентрация	0,52	2,34	1,62	78,4	0,38	3,58	1,69	73,6

Примечание: н/з – погрешность не значима.

Для расчета допускаемых значений $S_{\text{доп.}}$ из ГОСТа 13047,2-2002 (Никель, кобальт. Методы определения никеля в никеле. Электрогравиметрический метод.) и проекта методики количественного химического анализа «Определение массовой доли железа, меди, кобальта в закиси никеля (атомно-эмиссионный метод)» взяли нормированные значения среднеквадратичного отклонения y_* ,

$$S_{\text{доп.}} = (y_* / C) \cdot 100 \%,$$

где C – средняя концентрация элемента по диапазону.

Из таблицы видно, что суммарная погрешность S_{Σ} не превышала или равна допускаемой $S_{\text{доп.}}$, что позволяет рекомендовать методику пробоподготовки к практическому применению.

Для создания аналитической программы подобрали градуировочные образцы. Классическим методом «мокрой химии» определили содержания элементов в них. С учетом выбранных условий пробоподготовки создали методику количественного анализа элементов на рентгеновском спектрометре СРМ-25. Для определяемых элементов выбрали оптимальные формы уравнений связи. Полученные при этом значения относительного стандартного отклонения $S_{\text{г. х-рса}}$ (%), которое характеризует погрешность, обусловленную разницей между истинным значением концентрации в пробе и расчетным значением концентрации, для Cu , Fe и Co оказались ниже допускаемых. Для никеля получили значение $S_{\text{г. доп.}} = 4,1 \%$. Для определяемого диапазона концентраций по никелю (от 63 до 81 % мас.) эта величина в абсолютных единицах концентрации составляла 3,0 % мас. (от 2,6 до 3,3 % мас.). Такая погрешность анализа не удовлетворяла требованиям технологий.

Для выяснения причины больших расхождений результатов по никелю, его содержание в градуировочных образцах тщательно проверили разными методами «мокрой» химии и получили достоверные результаты. Тогда было введено предположение, что большая разница между расчетным и истинным значениями концентраций при

рентгенофлуоресцентном анализе никеля обусловлена отличием в фазовом составе проб. Для проверки этого предположения поставили следующий эксперимент. Все градуировочные образцы перевели химически в единый фазовый состав – хлориды. Затем полученные соли измельчили, спрессовали из них таблетки и измерили спектрометром СРМ-25 интенсивность флуоресценции никеля от этих образцов. Получили удовлетворительную зависимость интенсивности рентгеновской линии никеля от его концентрации. В этом случае разность между результатами рентгеновского и химических анализов не превышала допускаемые значения, что и подтвердило предположение о влиянии фазового состава.

Однако для массового анализа данный способ пробоподготовки не приемлем, т. к. трудоемок в исполнении и очень продолжителен во времени (сопоставим с классическими химическими методами).

Предполагая, что в исследуемом материале присутствуют металлические включения никеля, для решения проблемы длительности пробоподготовки разработали другой способ достижения фазовой однородности проб: путем дополнительного окисления. Для этого предложили прокаливать навеску пробы массой 0,5 г в муфельной печи в течение 1,5 часов и определять прибавления массы после прокаливания. Эти данные, полученные для каждого градуировочного образца, далее использовали для расчета поправочного коэффициента «Изменение массы» в градуировочной функции никеля. В этом случае относительное стандартное отклонение $S_{\text{г. х-рса}}$ снизилось для никеля с 4,1 % до 0,8 %, что для его определяемого диапазона концентраций составило 0,6 % мас. Такая погрешность анализа оказалась вполне приемлемой для технологий.

Разработанная методика выполнения измерений (МВИ) прошла производственные испытания. Определение содержания элементов закиси никеля проводили одновременно классическими методами «мокрой химии» и методом РФА. Получены удовлетворительные результаты, что позволило рекомендовать МВИ к применению.

* * * * *

THE X-RAY FLUORESCENCE METHOD ANALYSIS OF NICKEL PROTOXIDE WAS DEVELOPED ON THE ENTERPRISE «MECHEL»

N.Efremova, V.Maslov, I.Soboleva, I.P.ekina

The express method of definition of nickel protoxide components by using the XRF SRM-25 spectrometer is elaborated. Conditions of the samples preparation for X-RAY fluorescence analysis were chosen and error of the sample preparation was estimated.